

0014445851

WPI ACC NO: 2004-636625/200462

Process for finishing textile material to impart water and soil repellence to e.g. natural, modified and/or synthetic fibers, yarn (precursor), thread or fabric, uses organic polymer and particulate (in)organic solid in aqueous medium

Patent Assignee: BASF AG (BADI); KELLER H (KELL-I); REICHERT J (REIC-I)

Inventor: KELLER H; REICHERT J

Patent Family (5 patents, 107 countries)

Patent

Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
DE 10306893	A1	20040826	DE 10306893	A	20030218	200462 B
WO 2004074568	A1	20040902	WO 2004EP776	A	20040129	200462 E
EP 1597425	A1	20051123	EP 2004706158	A	20040129	200577 E
			WO 2004EP776	A	20040129	
JP 2006518012	W	20060803	WO 2004EP776	A	20040129	200651 E
			JP 2006501652	A	20040129	
US 20060174418	A1	20060810	WO 2004EP776	A	20040129	200654 E
			US 2005544780	A	20050808	

Priority Applications (no., kind, date): DE 10306893 A 20030218

Alerting Abstract DE A1

NOVELTY - Process for finishing textile materials involves treatment with aqueous liquor(s) (I) containing organic polymer(s) (II) and ≤ 5.5 g/l particulate (in)organic solid(s) (III).

DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- 1.(I) per se;
- 2.production of (I) by mixing (II), (III), water, optionally organic solvent(s) and optionally other components, so that the (III) concentration is ≤ 5.5 g/l;
- 3.formulation (IV) containing (II), (III), optionally organic solvent(s), optionally emulsifier(s) and 0-15 wt.% water.

USE - Aqueous liquor (I) is used for finishing textile materials (claimed). The treated materials are claimed per se. Formulation (IV) is used for producing (I) (claimed). (I) is used to give a water- and soil-repellent finish e.g. to fibers, yarns, yarn precursors, threads and fabrics of natural, modified and/or synthetic fibers, e.g. silk, wool, cotton, cellulose acetate, polyamide, polyester, polypropylene, polyacrylonitrile, polyethylene terephthalate and viscose. Typical materials include wovens, nets, nonwovens, articles of clothing and especially sails, sunshades, umbrellas, tarpaulins, temporary paths, tablecloths, awnings and covers for furniture, e.g. chairs, swings or benches.

ADVANTAGE - The present finish avoids this drawback and also gives very good water- and soil-repellence without causing unsatisfactory mechanical strength.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-518012

(P2006-518012A)

(43) 公表日 平成18年8月3日 (2006. 8. 3)

(51) Int. Cl.

D06M 23/08 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

D06M 11/79 (2006.01)

F I

D06M 23/08

D06M 15/277

D06M 11/79

テーマコード (参考)

4 L O 3 1

4 L O 3 3

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-501652 (P2006-501652)
(86) (22) 出願日 平成16年1月29日 (2004. 1. 29)
(85) 翻訳文提出日 平成17年10月7日 (2005. 10. 7)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2004/000776
(87) 国際公開番号 W02004/074568
(87) 国際公開日 平成16年9月2日 (2004. 9. 2)
(31) 優先権主張番号 10306893. 7
(32) 優先日 平成15年2月18日 (2003. 2. 18)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フト
BASF Aktiengesellsc
haft
ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
ートビヒシャフェン (番地なし)
D-67056 Ludwigshaf
en, Germany
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明
(72) 発明者 ケラー, ハーラルト
ドイツ、67069、ルートヴィヒスハ
ーフェン、ダムシュテュカー、ヴェーク、
29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 織物材料の疎水化法

(57) 【要約】

少なくとも1種の有機ポリマー及び少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体を含む少
なくとの1種の水性液を用いて処理することにより、織物材料を仕上げる方法であって、
有機又は無機の固体が、少なくとも5. 5 g/Lの割合で上記水性液中に存在しているこ
とを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の有機ポリマー及び少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体を含む少なくとも1種の水性液を用いて織物材料を処理することにより、織物材料を仕上げる方法であって、該有機又は無機の固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在していることを特徴とする方法。

【請求項2】

少なくとも1種の有機又は無機の固体が疎水性である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

処理前に、織物の表面に結合層を設ける請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

固体が、少なくとも1種の無機の固体である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

有機又は無機の固体が、少なくとも7 g/Lの割合で上記水性液中に存在している請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

有機又は無機の固体が、1～350 nmの範囲の粒径（メジアン値、数平均）を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の方法により仕上げられた織物材料。

【請求項8】

少なくとも1種の有機ポリマー及び少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体を含む水性液であって、有機又は無機の固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在していることを特徴とする水性液。

【請求項9】

織物材料を仕上げるために、請求項8に記載の水性液を使用する方法。

【請求項10】

下記の成分：

少なくとも1種の有機ポリマー、

少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体、

水、及び

任意に1種以上の有機溶剤、及び

任意に別の成分

を混合することにより請求項8に記載の水性液を製造する方法であって、

有機又は無機の粒子状固体の量を、該有機又は無機の粒子状固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在するように選択することを特徴とする方法。

【請求項11】

請求項8に記載の水性液を製造するために配合物を使用する方法であって、

上記配合物が、有機ポリマー、有機又は無機の粒子状固体、任意に1種以上の有機溶剤、及び任意に1種以上の乳化剤、及びさらに任意に水を含み、そして水の割合が15質量％以下であることを特徴とする使用方法。

【請求項12】

有機ポリマー、有機又は無機の粒子状固体、任意に1種以上の有機溶剤、及び任意に1種以上の乳化剤、及びさらに任意に水を含み、且つ水の割合が15質量％以下であることを特徴とする配合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1種の有機ポリマー及び少なくとも1種の有機又は無機の粒子状

固体を含む少なくとも1種の水性液を用いて織物材料を処理することにより、織物材料を仕上げる方法であって、有機又は無機の固体が、少なくとも5.5 g/L (リットル) の割合で上記水性液中に存在していることを特徴とする方法に関する。

【背景技術】

【0002】

織物の仕上げは、商業的に重要になりつつある分野である。特に、水及び汚物（污水）を寄せ付けなくするために織物を仕上げることに関心が大きい。現代の方法は、ある場合は、いわゆるLotus-Effect[®]を利用し、そして粗面を施すことにより織物に撥水性能を付与するものである。

【0003】

特許文献1（WO96/04123）には、加工された凹凸の表面構造を有する自己洗浄表面が開示されている。この構造は、特にその構造パラメータにより特性化されている。この構造は、例えば、熱可塑的に形成可能な疎水性材料に特定の構造をエンボスするか、或いはUHU[®]で処理された表面にテフロン（登録商標）粉末を施すことにより、製造される。特許文献2（US3354022）には、同様に製造された撥水表面が開示されている。

【0004】

特許文献3（EP-A0933388）には、まずフォトリソグラフィによりネガ型を製造し、この型を用いてプラスチックフィルムをエンボスし、その後エンボスされたプラスチックフィルムをフッ素化アルキルシランで疎水化する各工程を含む構造化表面を製造する方法が開示されている。

【0005】

しかしながら、上述の方法は、織物に汚物（污水）及び水を寄せ付けなく仕上げをするために適当ではない。

【0006】

特許文献4（WO02/84013）では、ポリエステル繊維を、1%のAerosil[®] 8200疎水化シリカゲルが懸濁した熱いデカリン浴（80℃）に通して引き抜くことによりポリエステルの繊維を疎水化する方法が提案されている。

【0007】

特許文献5（WO02/84016）では、織られたポリエステル布地を、1%のAeroperl[®] 8200疎水化シリカゲルが懸濁した熱いDMSO（ジメチルスルホキシド）の浴（50℃）に通して引き抜くことにより上記布地を疎水化する方法が提案されている。

【0008】

これらの2つの疎水化方法は、溶剤を繊維が部分溶解するように選択するとの共通の特徴を持っている。このことは、大量の有機溶剤の使用が必要となり、多くの場合望ましくないことである。さらに、有機溶剤による処理は、繊維の機械的性質に影響を及ぼす。

【0009】

特許文献6（WO01/75216）では、織物繊維及び布地に、一方が分散媒体で、他方がコロイド等の2成分層を設けることにより、織物繊維及び布地に水及び汚物（污水）を寄せ付けなくする方法が提案されている。特許文献6に記載の仕上げ方法では、コロイドが仕上げ層と周囲の表面との間の境界層で濃縮されることが観察されることから、コロイドが分散媒体中に異方性分散された仕上げ層が設けられている。この方法は5 g/L以下のAerosil-812Sを含む仕上げ液を使用している。

【0010】

しかしながら、特許文献6に記載の方法で仕上げられた織物は、多くの場合、満足する機械的強度を持たない。

【0011】

【特許文献1】WO96/04123

【特許文献2】US3354022

【特許文献3】EP-A0933388

【特許文献4】

WO 0 2 / 8 4 0 1 3

【特許文献5】WO 0 2 / 8 4 0 1 6

【特許文献6】WO 0 1 / 7 5 2 1 6

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、上述の不利が無く、極めて優れた、水及び汚物（汚水）を寄せ付けられない性能（撥水性、撥汚水性）を付与する、織物材料を仕上げる方法を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、水及び汚物（汚水）を寄せ付けられない織物を提供することである。さらにまた、本発明の別の目的は、織物材料に水及び汚物（汚水）を寄せ付けられない仕上げをするための液（liquor）を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は、上記目的が、冒頭に定義された方法により達成されることを見いだした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の織物(textile)材料は、一方で、繊維、粗糸、ヤーン(yarn)、糸(thread)であり、他方で織布(textile fabric)、例えば織物、ニット、不織布及び衣服(garments)である。戸外用織物の製造に使用される織布が好ましい。戸外用織物の例としては、帆、傘、防水布、グラウンドシート、テーブルクロス、及び椅子、ブランコ(swings)及びベンチ等のための家具カバーを挙げることができる。

【0015】

本発明の織物材料は、異種の物質から構成することができる。例えば、天然繊維及び合成繊維、さらには混合繊維である。天然繊維の例としては、絹、毛及び綿を挙げることができる。合成繊維の例としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート、及びビスコースを挙げることができる。同様に、変性天然繊維を、本発明の方法に従って被覆することもできる、例えば酢酸セルロースを被覆することができる。

【0016】

本発明の方法は、少なくとも1種の水性液を利用する。本発明の方法の水性液は、少なくとも5質量%の水を含むことができる液も包含している。水性液の水含有量は、好ましくは少なくとも25質量%、さらに好ましくは少なくとも50質量%、特に好ましくは少なくとも75質量%である。最大の水含有量は99質量%、好ましくは97質量%、さらに好ましくは95質量%である。

【0017】

本発明で使用される水性液は、有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、酢酸、n-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール及び異性体、n-オクタノール及び異性体、n-ドデカノール及び異性体、及びさらに水を含むことができる。有機溶剤は、本発明の水性液の1〜50質量%、好ましくは2〜25質量%を占めることができる。

【0018】

本発明の方法に使用される少なくとも1種の液は、少なくとも1種の有機ポリマーを含んでいる。有機ポリマーはバインダとして働くことができる。バインダの作用は、有機ポリマーが、例えば粒子同士を結合し、及び粒子と被覆すべき織物材料とを結合するフィルムを形成することによってもたらされる。

【0019】

本発明の一態様において、少なくとも1種の有機ポリマーとしては、25℃での水への溶解度が1 g/L未満であるエチレン性不飽和疎水性モノマーの重合体又は共重合体を挙

げることができる。共重合体では、疎水性モノマーは、共重合体の少なくとも50質量%、好ましくは75質量%を占めている。

【0020】

好ましいモノマーは、下記の群：

即ち、 $C_2 \sim C_{24}$ -オレフィン、特に炭素原子数2～24個の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン又は1-オクタデセン；

スチレン類、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、シス-スチレン、トランス-スチレン；

ジオレフィン、例えば1,3-ブタジエン、シクロペンタジエン、クロロプレン又はイソプレン；

$C_5 \sim C_{18}$ -シクロオレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、2-量シクロペンタジエン；

直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ -アルカンカルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -ブタン酸ビニル、 n -ヘキサン酸ビニル、 n -オクタン酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びステアリン酸ビニル；

$C_1 \sim C_{20}$ -アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 n -オクチル(メタ)アクリレート、 n -デシル(メタ)アクリレート、 n -ドデシル(メタ)アクリレート、 n -エイコシル(メタ)アクリレート、

から選択され、特に好ましくはハロゲン化モノマー及びシロキサン基を有するモノマーの群から選択される。

【0021】

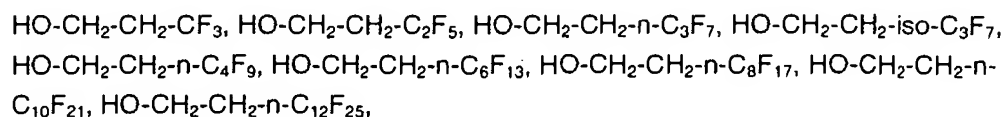
ハロゲン化モノマーの例としては、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等の塩素化オレフィンを挙げることができる。

【0022】

特に最も好ましいハロゲン化モノマーとしては、フッ素オレフィン、例えばフッ化ビニリデン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、US2592069及びUS2732370に記載のフッ化又はパーフッ化 $C_3 \sim C_{11}$ -カルボン酸のビニルエステル、フッ化又は全フッ化(perfluoriated)アルコール(例、フッ化又は全フッ化 $C_3 \sim C_{14}$ -アルキルアルコール)の(メタ)アクリル酸エステル、例えばUS2642416、US3239557、BR1118007、US3462296に記載の

【0023】

【化1】



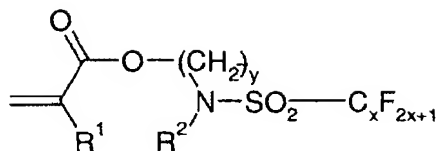
の(メタ)アクリル酸エステルを挙げることができる。

【0024】

同様に、例えばグリシジル(メタ)アクリレートと式I：

【0025】

【化2】



【0026】

[但し、 R^1 が水素、 CH_3 又は C_2H_5 を表し、

R^2 が CH_3 又は C_2H_5 を表し、

x が4～12の整数、特に好ましくは6～8の整数であり、

y が1～11の整数、特に好ましくは1～6の整数である。]

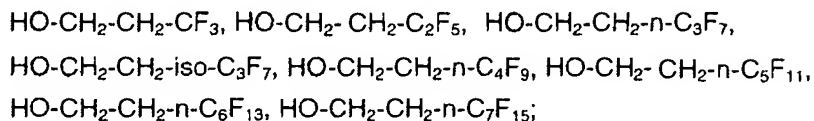
で表されるエステルとの共重合体、或いはグリシジル(メタ)アクリレートとフッ素化カルボン酸のビニルエステルとの共重合体。

【0027】

有用な共重合体として、さらに、例えば

【0028】

【化3】



等のフッ化又は全フッ化 $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ -アルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルと、

非ハロゲン化 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ -アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(例、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 n -プロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 n -オクチル(メタ)アクリレート、 n -デシル(メタ)アクリレート、 n -ドデシル(メタ)アクリレート、 n -エイコシル(メタ)アクリレート)との共重合体も挙げることができる。

【0029】

適当なフッ素化重合体及び共重合体の概括は、例えばM. Lewin et al. Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Part B, 第2巻, Marcel Dekker, New York (1984), 172頁以降及び178-182頁に記載されている。

【0030】

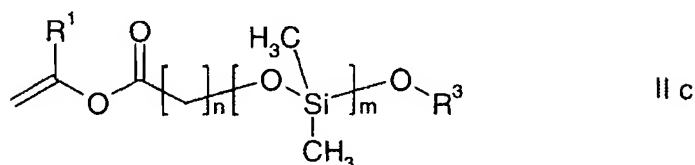
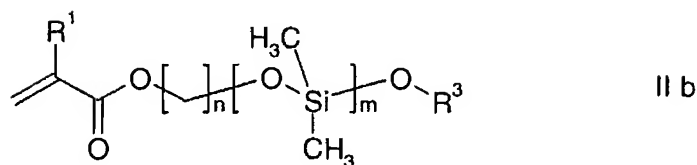
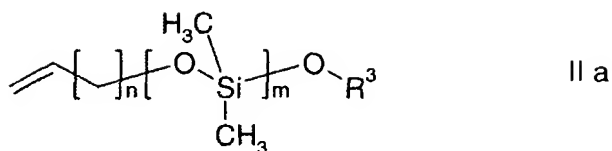
さらに、好適なフッ素化ポリマーは、例えばDE 1 991 208 10に記載されている。

【0031】

シロキサン基を有するオレフィンの群から、例えば下記の一般式IIa～IIcで表されるオレフィンを挙げることができる：

【0032】

【化4】



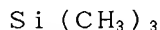
【0033】

[但し、 R^3 は、

$\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-オクタデシル；好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、イソアミル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル；さらに好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル；そして中でもメチル；

$\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ -アリール、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル及び9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル及び2-ナフチル、さらに好ましくはフェニル；

$\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ -シクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル及びシクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル、或いは



から選択される。

【0034】

 R^1 は、前記の通りである。

【0035】

 n は0～6、特に1～2の整数である。

【0036】

 m は2～10000、特に100までの整数である。]

さらに有用なポリマーとして、

ポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチ

レングリコール、ポリテトラヒドロフラン；

ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、

脂肪族又は芳香族ジカルボン酸及び／又は脂肪族又は芳香族ジアルコールから形成される部分芳香族ポリエステル、例えば、炭素原子数2～18個の脂肪族ジアルコール（例、エチレングリコール、プロパンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，8－オクタンジオール又はビスフェノールA）と、炭素原子数3～18個の脂肪族ジカルボン酸（例、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸及び α ， ω －デカンジカルボン酸）とから形成されたポリエステル；

テレフタル酸と、脂肪族ジアルコール（例、エチレングリコール、プロパンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサジオール又は1，8－オクタンジオール）とから形成されたポリエステル

を挙げることができる。

【0037】

上記のポリエステルは、例えば炭素原子数4～12個のモノアルコール（例、*n*－ブタノール、*n*－ヘキサノール、*n*－オクタノール、*n*－デカノール又は*n*－ドデカノール）で停止され得る。

【0038】

上記のポリエステルは、例えばモノカルボン酸（例、ステアリン酸）で停止され得る。

【0039】

さらに有用なポリマーとして、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、N，N－ジメチロール－4，5－ジヒドロキシエチレン尿素（これらはC₁～C₈－アルコールでエーテル化されていても良い）も挙げることができる。

【0040】

有機ポリマーの分子量は、広い範囲から選択することができる。重量平均分子量は、1000～10000000g/molが一般的で、2500～5000000g/molが好ましい。分子量は、下記の方法の少なくとも1つにより測定される：光散乱法、ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）、粘度計。ポリオレフィンの群から選択されるポリマー（例、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリイソブチレン、さらにエチレンとプロピレン、ブチレン又は1－ヘキセンとの共重合体）を使用する場合、分子量は30000～5000000g/molが有利である。

【0041】

分子量分布の幅は、それ自体臨界的ではないが、通常1.1～2.0の範囲である。2～1.0が一般的である。

【0042】

本発明の一態様において、上述の有機ポリマーの割合は、一般に液の少なくとも0.1g/L、液の少なくとも1g/Lが好ましく、特に液の少なくとも10g/Lが好ましい。その最大量は、例えば500g/L、好ましくは、250g/L、さらに好ましくは100g/Lである。

【0043】

本発明の一態様において、上述の有機ポリマーはその液に溶解しない。本発明の有機ポリマーにおけるこの溶解しないとは、液への室温での溶解度が一般に1g/L未満、好ましくは0.1g/L未満であることを意味する。

【0044】

本発明の一態様は、少なくとも2種の異なる有機ポリマーを用いることを包含している。

【0045】

本発明の一態様において、少なくとも1種の有機ポリマーは、中央値粒径の尺度（メジアン値、数平均）が、一般に0.1～50 μ m、好ましくは0.5～30 μ m、さらに好ましくは20 μ m以下である粒子状で存在し得る。

【0046】

本発明の方法で使用される少なくとも一種の水性液は、上述のポリマーとは異なる、少なくとも1種の粒子状の疎水性固体を、少なくとも5.5 g/L、好ましくは7 g/L、さらに好ましくは10 g/Lの割合で含んでいる。少なくとも2種の粒子状の疎水性固体を用いる場合、少なくとも1種は5.5 g/Lの割合で存在することが好ましい。粒子状の疎水性固体の最大割合は、一般に、合計で150 g/Lである。粒子状の疎水性固体は、無機でも有機でも良いが、無機が好ましい。

【0047】

好適な材料の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン及びポリスチレン、さらにこれら相互の共重合体、これらと、1種以上の他のオレフィン（スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、無水マレイン酸又はN-メチルマレイミド）との共重合体を挙げることができる。好ましいポリエチレン又はポリプロピレンは、例えばEP-A0761696に記載されている。

【0048】

特に有用な材料としては、無機材料、特に、周期表第3～14族の固体の無機酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩又は硫酸塩、例えば酸化カルシウム、二酸化ケイ素又は酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム又はケイ酸カルシウムを挙げることができる。これらの中で酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素が好ましい。シリカゲル形態の二酸化ケイ素が特に好ましい。熱分解シリカゲルが極めて好ましい。固体無機酸化物は、400～800℃に加熱することにより、熱的に疎水性にされ得るが、或いは、好ましくは物理吸着又は化学吸着した有機又は有機金属化合物により熱的に疎水化される。このため、粒子は、被覆の前に、例えば少なくとも1個の官能基を有する有機金属アルキルリチウム（例、アルキルリチウム化合物、例えばメチルリチウム、n-ブチルリチウム、又はn-ヘキシルリチウム）、或いはシラン（例、ヘキサメチルジシラザン、オクチルトリメトキシシラン）、特にハロゲン化シラン（例、トリメチルクロロシラン又はジクロロジメチルシラン）と反応させる。

【0049】

粒子状の疎水性固体における疎水性とは、その溶解度が一般に1 g/L未満、好ましくは0.3 g/L未満である（室温で測定）ことを意味すると理解されるべきである。

【0050】

無機固体は、本質的に多孔性であることが好ましい。多孔構造は、ドイツ標準DIN 66131に準拠して測定されたBET表面積で特性化することが最も好ましい。使用される無機固体のBET表面積は、一般に5～1000 m²/gであり、10～800 m²/gが好ましく、さらに20～500 m²/gが好ましい。

【0051】

本発明の一態様において、疎水性固体の少なくとも1種は、粒子状のものである。中央値粒径の尺度（メジアン値、数平均）は、少なくとも1 nmが一般的で、少なくとも3 nm、さらに少なくとも6 nmが好ましい。最大の粒径（メジアン値、数平均）は、350 nmが一般的で、100 nmが好ましい。粒径は、透過型電子顕微鏡等の通常使用される方法を用いて測定することができる。

【0052】

有機ポリマーの、有機又は無機の粒子状固体に対する質量比は、一般に9:1～1:9の範囲であり、4:1～1:4の範囲、さらに7:3～4:6の範囲が好ましい。

【0053】

本発明の一態様において、少なくとも一種の疎水性固体が、球形粒子の形態で存在していることであり、そして少なくとも75質量%、好ましくは少なくとも90%が球形で存在し、残りの粒子が顆粒状で存在する粒子状固体を包含する。

【0054】

本発明の一態様において、少なくとも1種の疎水性固体は凝集体を形成している。1種

以上の疎水性固体が凝集体で存在している場合（凝集体は2～数千の一次粒子から構成され、それぞれ球状である）、粒子状及び寸法に関する詳細は一次粒子に関するものである。

【0055】

本発明の方法で使用される少なくとも一種の液は、イオン性又は非イオン性の乳化剤の群から選択される少なくとも一種の界面活性剤を含むことができる。

【0056】

有用な非イオン性乳化剤としては、例えば、エトキシ化モノー、ジー及びトリールキルフェノール（エトキシ化度：3～50；アルキル基： $C_4 \sim C_{12}$ ）、及びエトキシ化脂肪アルコール（エトキシ化度：3～80；アルキル基： $C_8 \sim C_{36}$ ）を挙げることができる。その例としては、Lutensol®グレード（BASFアクチエンゲゼルシャフト製）又はTriton®グレード（Union Carbide社製）を挙げることができる。

【0057】

有用なアニオン性乳化剤としては、例えば、硫酸アルキル（アルキル基： $C_8 \sim C_{12}$ ）のアルカリ金属及びアンモニウム塩、エトキシ化アルコール（エトキシ化度：4～30；アルキル基： $C_{12} \sim C_{18}$ ）の硫酸モノエステルのアルカリ金属及びアンモニウム塩、エトキシ化アルキルフェノール（エトキシ化度：3～50；アルキル基： $C_4 \sim C_{12}$ ）の硫酸モノエステルのアルカリ金属及びアンモニウム塩、アルキルスルホン酸（アルキル基： $C_{12} \sim C_{18}$ ）のアルカリ金属及びアンモニウム塩、及びアルキルアリールスルホン酸（アルキル基： $C_9 \sim C_{18}$ ）のアルカリ金属及びアンモニウム塩を挙げることができる。

【0058】

有用なカチオン性乳化剤は、一般に、 $C_6 \sim C_{18}$ -アルキル-、 $C_6 \sim C_{18}$ -アラルキル-又はヘテロ環-含有の1級、2級、3級又は4級アンモニウム塩、アルコールアンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、オキサゾリニウム塩、モルホリニウム塩、チアゾリニウム塩、及びさらにアミノキシドの塩、キノリニウム塩、イソキノリニウム塩、トロピリウム塩、スルホニウム塩及びホスホニウム塩である。その例として、酢酸ドデシルアンモニウム又は対応する塩酸塩、種々の2-（N, N, N-トリメチルアンモニウム）エチルパラフィン酸エステルの塩化物又は酢酸塩、N-セチルピリジニウムクロリド、N-ラウリルピリジニウムスルフェート、またN-セチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムブロミド、N-ドデシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムブロミド、N, N-ジステアリル-N, N-ジメチルアンモニウムクロリド、及びGermini界面活性剤N, N-（ラウリルジメチル）エチレンジアミンジブロミドを挙げることができる。さらに夥しい例が、H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981及びMcCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989に記載されている。

【0059】

極めて特に好ましい例として、例えばエチレンと、少なくとも1種の α , β -不飽和モノー若しくはジカルボン酸、又は α , β -不飽和モノー若しくはジカルボン酸の少なくとも1種の無水物（例、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メチレンマロン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸）との共重合体を挙げることができる。カルボキシル基は、例えば、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウム又はアミン（例、トリエチルアミン、ジエチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアミン、メチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-（n-ブチル）ジエタノールアミン又はN, N-ジメチルエタノールアミン）で、部分的又は全体的に中和され得る。

【0060】

液中の乳化剤の割合は、広い範囲から選択することができ、一般に0.1～100g/Lの範囲、好ましくは0.2～10g/Lの範囲から選択することができる。

【0061】

本発明の方法は、織物材料を少なくとも1種の水性液で処理することにより行われる。同一又は異種の液を用いて複数の処理工程を実施することも可能である。

【0062】

本発明の一態様において、本発明の方法は、織物を、まず少なくとも一種の有機ポリマー及びさらに有機又は好ましくは無機の粒子状固体で処理する工程、及び次いで有機ポリマーを含むが、有機又は無機の粒子状固体を含まない新しい液で処理する工程を含んでいる。

【0063】

本発明の一態様において、本発明の方法は、織物を、まず少なくとも一種の有機ポリマー及びさらに有機又は好ましくは無機の粒子状固体で処理する工程、及び次いで別の有機ポリマーを含むが、有機又は無機の粒子状固体を含まない新しい液で処理する工程を含んでいる。

【0064】

本発明の一態様において、本発明の方法は、織物を、まず少なくとも一種の有機ポリマー及びさらに有機又は好ましくは無機の粒子状固体で処理する工程、及び次いで有機ポリマーを含まないが、第1工程で使用した無機の粒子状固体を含む新しい液で処理する工程を含んでいる。

【0065】

本発明の方法を行う際の温度は、それ自体は臨界的ではない。液温度は、一般に10～60℃の範囲であり、15～30℃が好ましい。

【0066】

本発明の方法の処理パラメータは、本発明の方法により、一般に25～85質量%、好ましくは40～70質量%の範囲にあるウェットピックアップ(wet pickup)を製造することができるように選択される。

【0067】

本発明の方法は、織物の仕上げに通常使用される機械、例えばパッド(pad-mangle)で行うことができる。実質的な素子が、相互に接触する2個のロールであって、そしてその間に織物を案内する、垂直織物搬送パッド(vertical textile feed pad-mangle)が好ましい。液はロール上に満たされ、織物を濡らす。圧力により、織物がはさまれ、押し出され、一定の付加物が保証される。

【0068】

本発明の一態様において、パッドの織物搬送速度は、一般に1～40m/分の範囲、好ましくは1～30m/分の範囲である。

【0069】

本発明に従い処理した後の処理織物は、織物工業において慣用の方法により乾燥され得る。

【0070】

本発明の処理は、連続又はバッチで行われる加熱処理の後に行うことができる。加熱処理の時間は、広い範囲で選択することができる。加熱処理は、原則として約10秒～約30分間、好ましくは約30秒～約5分間で行うことができる。加熱処理は、一般に180℃以下の温度、好ましくは150℃以下の温度に加熱することにより行われる。勿論、加熱処理の温度を布の感受性に適合させることが必要である。

【0071】

加熱処理の好適な方法の例としては熱風乾燥を挙げることができる。

【0072】

本発明の一態様において、織物材料には、本発明の処理の前に、結合層を設ける。結合

層は、プライマーを用いて設けることができる。プライマーの塗布は、染色合成繊維を仕上げる場合に行うことが好ましい。

【0073】

本発明の一態様において、処理すべき織物材料に塗布された結合層が、例えば、一種以上のポリマーとすることができ、この場合ポリマーの合成を織物材料上で行うことも可能である。特に有用なポリマーは、架橋した又は架橋する基を有しており、例えば天然又は合成ポリマーは遊離のヒドロキシル基、カルボニル基、1級又は2級のアミノ基又はチオール基を有している。極めて有用なポリマーの例としては、リグニン、ポリサッカライド、ポリビニルアルコール、及びポリエチレンイミンである。架橋は、例えば、イソシアネート、ジメチロール尿素又はN, N-ジメチロール-4, 5-ジヒドロキシエチレン尿素(DMDHEU)とのその後の反応により行われる。他の特に好ましい架橋剤は、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(メタノールでエーテル化されていても良い)である。

【0074】

別の態様において、ポリエステル又はポリアミドを処理する場合、織物の0.01~1質量%、好ましくは0.1~0.5質量%を、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液等の強塩基で部分鹸化により鹸化する。

【0075】

さらに本発明は、本発明の方法により仕上げられた織物材料も提供する。本発明の仕上げでは、本発明の織物に1つ以上の被覆層(coat)を設ける。本発明の織物材料は特に良好な汚物(汚水)及び水を寄せ付けない特性(撓汚物性、撓水性)を示す。本発明の織物材料は、さらに極めて良好な機械強度を示す。本発明に従い被覆された織物材料においては、使用される固体が、仕上げ被覆層全域に亘って等方性又は実質的に等方性に分布している。即ち、仕上げ被覆層と周囲の雰囲気との間の境界層において集中は見られない。一態様において、本発明の織物は、一般に0.5~50 g/m²、好ましくは1~20 g/m²、さらに好ましくは1.5~10 g/m²の被覆層を含んでいる。

【0076】

さらに本発明は、少なくとも1種の有機ポリマー及び少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体を含む、織物材料を仕上げるための水性液であって、有機又は無機の固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在していることを特徴とする水性液も提供する。本発明の水性液は、さらなる成分、例えば1種以上の有機溶剤又は1種以上の乳化剤を含むことができる。

【0077】

本発明は、織物材料を仕上げるために本発明の液を使用する方法も提供する。

【0078】

本発明は、さらに水性液を製造する方法(以下本発明の製法という)も提供する。本発明の製法は、下記の成分:

少なくとも1種の有機ポリマー、

少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体、

水、及び

任意に1種以上の有機溶剤、及び

任意に別の成分、例えば1種以上の乳化剤を、

有機又は無機の粒子状固体の量を、有機又は無機の固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在するように選択した状態で、混合することを含んでいる。

【0079】

本発明の製法は、室温~約100℃の範囲の温度で通常行われ、室温が好ましい。

【0080】

本発明の製法は、一般に、均一化工程、例えば機械的又は空気式の攪拌、振とう、超音波又はこれらの組合せを包含している。

【0081】

成分を添加する順序は、基本的には自由に選択することができる。例えば、第1工程を

、ポリマーと有機又は無機の固体との、水及び溶剤を含まない混合物を調製し、その後そのドライ混合物を有機溶剤又は水と有機溶剤の混合物又は水に分散させることにより行う。

【0082】

本発明の製法の一態様において、開始工程では、有機ポリマー、有機又は無機の粒子状固体、任意に1種以上の有機溶剤、及び任意に1種以上の乳化剤、そしてさらに任意に水を含む配合物を調製する。本発明の方法で織物材料の処理を実施する前に、本発明の液を上記配合物を水で希釈することにより製造する。本発明の配合物は、15質量%以下、好ましくは約0.1～10質量%、さらに好ましくは5質量%以下の水を含むことが好ましい。本発明の配合物はまた水を含まなくても良い。

【0083】

本発明は、さらに有機ポリマー、有機又は無機の粒子状固体、任意に1種以上の有機溶剤、及び任意に1種以上の乳化剤、及びさらに任意に水を含み、且つ水の割合が約0.1～10質量%、さらに好ましくは約5質量%であることを特徴とする配合物も提供する。

【0084】

本発明を説明する実施例を以下に示す。

【実施例】

【0085】

〔実施例1〕（本発明の液の製造）

実施例1.1（液1.1の製造）

下記の配合を機械的攪拌によりフラスコ内で混合した：

883.5mlの脱塩水、

62.4gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量%）{この共重合体は10質量%のメタクリル酸及び90質量%の下記の化合物：

【0086】

【化5】



から形成され、Mn3000g／mol（ゲル透過クロマトグラフィ）を有する）、

15.6gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量%）{この共重合体は20質量%のアクリル酸及び80質量%のエチレンから形成され、Mw20000g／molを有し、N、N-ジメチルエタノールアミンでpH8.5と9.5の間に中和されている}、及び

25.2gのイソプロパノール。

【0087】

その後、13.3gのジメチルシロキサン変性熱分解シリカ{BET表面積：225m²／g（ドイツ標準DIN66131に従い測定）、一次粒径：10nm（メジアン値、数平均）}を添加し、混合物中に10分間分散させ（Ultraturrax攪拌器）、水性液1.1を得た。

【0088】

実施例1.2（液1.2の製造）

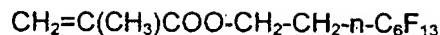
下記の配合を機械的攪拌によりフラスコ内で混合した：

899.5mlの脱塩水、

52.4gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量%）{この共重合体は10質量%のメタクリル酸及び90質量%の下記の化合物：

【0089】

【化6】



から形成され、Mn 2900 g／mol（ゲル透過クロマトグラフィ）を有する）、

14.6 gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量％）（この共重合体は20質量％のアクリル酸及び80質量％のエチレンから形成され、Mw 20000 g／molを有し、N,N-ジメチルエタノールアミンでpH 8.5と9.5の間に中和されている）、及び

25.2 gのイソプロパノール。

【0090】

その後、8.3 gのトリメチルシロキサン変性熱分解シリカ（BET表面積：200 m²／g（ドイツ標準DIN 66131に従い測定）、一次粒径：10 nm（メジアン値、数平均））を添加し、混合物中に10分間分散させ（Ultraturrax攪拌器）、水性液1.2を得た。

【0091】

実施例1.3（液1.3の製造）

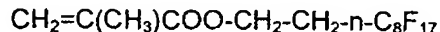
下記の配合を機械的攪拌によりフラスコ内で攪拌した：

884.5 mlの脱塩水、

66.3 gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量％）（この共重合体は10質量％のメタクリル酸及び90質量％の下記の化合物：

【0092】

【化7】



から形成され、Mn 3000 g／mol（ゲル透過クロマトグラフィ）を有する）、

13.8 gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量％）（この共重合体は20質量％のアクリル酸及び80質量％のエチレンから形成され、Mw 20000 g／molを有し、N,N-ジメチルエタノールアミンでpH 8.5と9.5の間に中和されている）、及び

30.2 gのイソプロパノール。

【0093】

その後、5.2 gのジメチルシロキサン変性熱分解シリカ（BET表面積：225 m²／g（ドイツ標準DIN 66131に従い測定）、一次粒径：10 nm（メジアン値、数平均））を添加し、混合物中に10分間分散させ（Ultraturrax攪拌器）、水性液1.3を得た。

【0094】

実施例1.4（液1.4の製造）

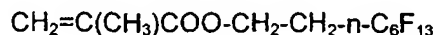
下記の配合を機械的攪拌によりフラスコ内で攪拌した：

886.3 mlの脱塩水、

20.8 gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量％）（この共重合体は10質量％のメタクリル酸及び90質量％の下記の化合物：

【0095】

【化8】



から形成され、Mn 3000 g／mol（ゲル透過クロマトグラフィ）を有する）、

57 gのランダム共重合体の水性分散液（固形分20質量％）（この共重合体は20質量％のアクリル酸及び80質量％のエチレンから形成され、Mw 25000 g／molを有

し、N、N-ジメチルエタノールアミンでpH8.5と9.5の間に中和されている}、及び

28.4gのイソプロパノール。

【0096】

その後、7.5gのジメチルシロキサン変性熱分解シリカ{BET表面積：225m²/g(ドイツ標準DIN66131に従い測定)、一次粒径：10nm(メジアン値、数平均)}を添加し、混合物中に10分間分散させ(Ultraturrax攪拌器)、水性液1.4を得た。

【0097】

[実施例2](織物仕上げ)

実施例2.1

220g/m²の基本重量(坪量)のポリエステル織布を、パッド(Mathis社製、モデルHVF12085)上において液1.1で処理した。ロールの絞り圧力は2.6バールであった。これにより60%のウェットピッキングを製造した。塗布速度は2m/分であった。次いで、処理されたポリエステル織布を、120℃のテンターで乾燥した。最終加熱処理を、循環空気を用いて150℃で3分間行った。処理されたポリエステル織布2.1を得た。

【0098】

実施例2.2

160g/m²の基本重量(坪量)のポリアミド織布を、パッド(Mathis社製、モデルHVF12085)上において液1.1で処理した。ロールの絞り圧力は2.6バールであった。これにより65%のウェットピッキングを製造した。塗布速度は2m/分であった。次いで、処理されたポリアミド織布を、120℃のテンターで乾燥した。最終加熱処理を、循環空気を用いて150℃で3分間行った。処理されたポリアミド織布2.2を得た。

【0099】

実施例2.3

295g/m²の基本重量(坪量)のポリアクリル織布を、パッド(Mathis社製、モデルHVF12085)上において液1.1で処理した。ロールの絞り圧力は2.6バールであった。これにより50%のウェットピッキングを製造した。塗布速度は2m/分であった。次いで、処理されたポリアクリル織布を、120℃のテンターで乾燥した。最終加熱処理を、循環空気を用いて150℃で3分間行った。処理されたポリアクリル織布2.3を得た。

【0100】

実施例2.4

220g/m²の基本重量(坪量)のポリエステル織布を、パッド(Mathis社製、モデルHVF12085)上において液1.2で処理した。ロールの絞り圧力は2.6バールであった。これにより60%のウェットピッキングを製造した。塗布速度は2m/分であった。次いで、処理されたポリアミド織布を、120℃のテンターで乾燥した。最終加熱処理を、循環空気を用いて150℃で3分間行った。処理されたポリエステル織布2.4を得た。

【0101】

実施例2.5

160g/m²の基本重量(坪量)のポリアミド織布を、パッド(Mathis社製、モデルHVF12085)上において液1.2で処理した。ロールの絞り圧力は2.6バールであった。これにより65%のウェットピッキングを製造した。塗布速度は2m/分であった。次いで、処理されたポリアミド織布を、120℃のテンターで乾燥した。最終加熱処理を、循環空気を用いて150℃で3分間行った。処理されたポリアミド織布2.5を得た。

【0102】

実施例 2. 6

295 g/m²の基本重量(坪量)のポリアクリル織布を、パッタ(Mathis社製、モデルHVF12085)上において液1. 2で処理した。ロールの絞り圧力は2. 6バールであった。これにより50%のウェットピックアップを製造した。塗布速度は2 m/分であった。次いで、処理されたポリアミド織布を、120℃のテンターで乾燥した。最終加熱処理を、循環空気を用いて150℃で3分間行った。処理されたポリアクリル織布2. 6を得た。

【0103】

3. 本発明に従い処理された織物サンプルの撥水試験

本発明に従い処理された試験されるべき織物サンプルを、手で引張り、傾斜が1°～90°の範囲で連続的に調整可能である平坦な木製ボードに釘で固定した。その後、カニューレ(cannula)を用いて、10 mmの高さから、単一の水滴を織物サンプルに滴下した。水滴は4. 7 mgの質量であった。傾斜角度を徐々に増加させ、玉になって動き出し、付着の痕跡がなくなる傾斜角度まで、徐々に増加させた。その結果を表1に示す。

【0104】

【表1】

表 1: 傾斜角度

サンプル	傾斜角度 [°]
2. 1	5
2. 2	3
2. 3	6
2. 4	7
2. 5	6
2. 6	8

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月5日(2005. 1. 5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の有機ポリマー、及び1～350 nmの範囲のメジアン粒径(数平均)を有する少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体、そしてエチレンと、少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ-若しくはジ-カルボン酸又は少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ-若しくはジ-カルボン酸の無水物との共重合体から選択される少なくとも1種の乳化剤を含む少なくとも1種の水性液を用いて織物材料を処理することにより、織物材料を仕上げる方法であって、該有機又は無機の固体が、少なくとも5. 5 g/Lの割合で上記水性液中に存在していることを特徴とする方法。

【請求項2】

少なくとも1種の有機又は無機の固体が疎水性である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

処理前に、織物の表面に結合層を設ける請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

固体が、少なくとも1種の無機の固体である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法

【請求項5】

有機又は無機の固体が、少なくとも7 g/Lの割合で上記水性液中に存在している請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

有機又は無機の固体が、1～350 nmの範囲の粒径（メジアン値、数平均）を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の方法により仕上げられた織物材料。

【請求項8】

少なくとも1種の有機ポリマー、及び1～350 nmの範囲のメジアン粒径（数平均）を有する少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体、そしてエチレンと、少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸又は少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸の無水物との共重合体から選択される少なくとも1種の乳化剤を含む水性液であって、有機又は無機の固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在していることを特徴とする水性液。

【請求項9】

織物材料を仕上げるために、請求項8に記載の水性液を使用する方法。

【請求項10】

下記の成分：

少なくとも1種の有機ポリマー、

1～350 nmの範囲のメジアン粒径（数平均）を有する少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体、

エチレンと、少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸又は少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸の無水物との共重合体から選択される少なくとも1種の乳化剤、

水、及び

適宜に1種以上の有機溶剤、及び

適宜に別の成分

を混合することにより請求項8に記載の水性液を製造する方法であって、

有機又は無機の粒子状固体の量を、有機又は無機の粒子状固体が、少なくとも5.5 g/Lの割合で上記水性液中に存在するように選択することを特徴とする方法。

【請求項11】

請求項8に記載の水性液を製造するために配合物を使用する方法であって、

上記配合物が、少なくとも1種の有機ポリマー、1～350 nmの範囲のメジアン粒径（数平均）を有する少なくとも1種の有機又は無機の粒子状固体、適宜に1種以上の有機溶剤、エチレンと、少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸又は少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸の無水物との共重合体から選択される少なくとも1種の乳化剤、及びさらに適宜に水を含み、そして水の割合が15質量%以下であることを特徴とする使用方法。

【請求項12】

有機ポリマー、1～350 nmの範囲のメジアン粒径（数平均）を有する有機又は無機の粒子状固体、適宜に1種以上の有機溶剤、及びエチレンと、少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸又は少なくとも1種の α 、 β -不飽和モノ若しくはジカルボン酸の無水物との共重合体から選択される少なくとも1種の乳化剤、及びさらに適宜に水を含み、且つ水の割合が15質量%以下であることを特徴とする配合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/000776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	D06M15/00	D06M15/227 D06M15/233 D06M15/263 D06M15/333 D06M15/33 D06M15/256 D06M15/277 D06M11/79 D06M11/36 D06M11/45
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D06M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/75216 A (SCHOELLER TEXTIL AG ; KLAUS ALFRED (CH); MARTE WALTER (CH); MEYER ULRICH) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application the whole document	1-12
X	EP 1 283 296 A (ROTTA GMBH) 12 February 2003 (2003-02-12) page 3, line 10 - line 56 page 9, line 10 - line 20 page 9, line 48 - line 55 page 10, line 19 - page 11, line 32 page 12, line 3 - line 37	1,2,4,5, 7-12
X	US 3 940 359 A (CHAMBERS WILLIAM JOHN) 24 February 1976 (1976-02-24) column 1, line 26 - column 3, line 28 examples	1,2,4,5, 7-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 June 2004		Date of mailing of the international search report 29/06/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/000776

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/00995 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 January 1997 (1997-01-09) page 2, line 1 - page 3, line 33 page 13, line 26 - page 18, line 28 claims -----	1-12
X	EP 0 666 349 A (BAYER AG) 9 August 1995 (1995-08-09) column 3, line 13 - column 4, line 25; claims; examples -----	8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/000776

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0175216	A	11-10-2001	AU 4221101 A	15-10-2001
			WO 0175216 A1	11-10-2001
			EP 1268919 A1	02-01-2003
			EP 1269535 A1	02-01-2003
			JP 2003529673 T	07-10-2003
EP 1283296	A	12-02-2003	EP 1283296 A1	12-02-2003
US 3940359	A	24-02-1976	NONE	
WO 9700995	A	09-01-1997	US 5888290 A	30-03-1999
			AU 704867 B2	06-05-1999
			AU 5964596 A	22-01-1997
			CA 2225526 A1	09-01-1997
			EP 0837963 A1	29-04-1998
			JP 11509585 T	24-08-1999
			WO 9700995 A1	09-01-1997
EP 0666349	A	09-08-1995	DE 4402187 A1	27-07-1995
			AT 180293 T	15-06-1999
			CA 2140836 A1	27-07-1995
			DE 59505942 D1	24-06-1999
			EP 0666349 A1	09-08-1995
			ES 2131713 T3	01-08-1999
			JP 7238452 A	12-09-1995
			US 5747391 A	05-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktehrzeichen
PCT/EP2004/000776

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	D06M15/00	D06M15/227	D06M15/233	D06M15/263	D06M15/333
	D06M15/33	D06M15/256	D06M15/277	D06M11/79	D06M11/36
	D06M11/45				
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
IPK 7 D06M					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal, PAJ, WPI Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/75216 A (SCHOELLER TEXTIL AG ; KLAUS ALFRED (CH); MARTE WALTER (CH); MEYER ULRICH 11. Oktober 2001 (2001-10-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument				1-12
X	EP 1 283 296 A (ROTTA GMBH) 12. Februar 2003 (2003-02-12) Seite 3, Zeile 10 - Zeile 56 Seite 9, Zeile 10 - Zeile 20 Seite 9, Zeile 48 - Zeile 55 Seite 10, Zeile 19 - Seite 11, Zeile 32 Seite 12, Zeile 3 - Zeile 37				1,2,4,5, 7-12
X	US 3 940 359 A (CHAMBERS WILLIAM JOHN) 24. Februar 1976 (1976-02-24) Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 3, Zeile 28 Beispiele				1,2,4,5, 7-12
-/-					
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts		
22. Juni 2004			29/06/2004		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Kogler-Hoffmann, S		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000776

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/00995 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 33 Seite 13, Zeile 26 - Seite 18, Zeile 28 Ansprüche -----	1-12
X	EP 0 666 349 A (BAYER AG) 9. August 1995 (1995-08-09) Spalte 3, Zeile 13 - Spalte 4, Zeile 25; Ansprüche; Beispiele -----	8,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkordzeichen

PCT/EP2004/000776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0175216	A	11-10-2001	AU 4221101 A	15-10-2001
			WO 0175216 A1	11-10-2001
			EP 1268919 A1	02-01-2003
			EP 1269535 A1	02-01-2003
			JP 2003529673 T	07-10-2003
EP 1283296	A	12-02-2003	EP 1283296 A1	12-02-2003
US 3940359	A	24-02-1976	KEINE	
WO 9700995	A	09-01-1997	US 5888290 A	30-03-1999
			AU 704867 B2	06-05-1999
			AU 5964596 A	22-01-1997
			CA 2225526 A1	09-01-1997
			EP 0837963 A1	29-04-1998
			JP 11509585 T	24-08-1999
			WO 9700995 A1	09-01-1997
EP 0666349	A	09-08-1995	DE 4402187 A1	27-07-1995
			AT 180293 T	15-06-1999
			CA 2140836 A1	27-07-1995
			DE 59505942 D1	24-06-1999
			EP 0666349 A1	09-08-1995
			ES 2131713 T3	01-08-1999
			JP 7238452 A	12-09-1995
			US 5747391 A	05-05-1998

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ライヒェルト, ユルゲン

ドイツ、67117、リムブルガーホーフ、ヴォークシュトラッセ、43

Fターム(参考) 4L031 AA01 AA11 AB32 BA20 BA33

4L033 AA01 AA04 AB05 AC15 CA22 DA06